

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-007810

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

H01F 41/02

(21)Application number : 07-151238

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1995

(72)Inventor : TAKAGUCHI KAZUHIRO  
YOSHIKAWA MASAO

## (54) HIGH CORROSION RESISTANT PERMANENT MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance by a method wherein low hardness metal plating layer and high hardness metal plating layer are formed on the surface of an R-Fe-B base permanent magnet.

CONSTITUTION: Within the title high corrosion resistant permanent magnet, low hardness metal plating layer and high hardness metal plating layer are formed on the surface of an R-Fe-B base permanent magnet (R represents at least one kind of rare earth elements including Y). Besides, the low hardness metal plating layer is a non-gloss plating layer and the high hardness metal plating layer is gloss nickel plating layer while the film thickness ratio between the low hardness metal plating layer and the high hardness metal plating layer is 6:4-8:2. Furthermore, in order to manufacture this permanent magnet, after coating the surface of R-Fe-B base permanent magnet with low hardness metal plating layer, mechanical impulse is given to the permanent magnet to stop up the pinholes in the low hardness metal plating layers to be coated with high hardness metal plating layer later.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.11.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3234448

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-19350

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.12.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-7810

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H
41/02			41/02	G

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-151238	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月19日	(72) 発明者	高口 和博 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
		(72) 発明者	吉川 昌夫 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高耐蝕性永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 粒界腐蝕を防ぐための表面処理を施した、高耐蝕性の R - Fe - B 系永久磁石を製造する。

【構成】 R - Fe - B 系永久磁石 (R は、Y を含む希土類元素の少なくとも一種) の表面に硬度の低い金属めっき層とその上に硬度の高い金属めっき層を積層したことを特徴とする高耐蝕性永久磁石。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に硬度の低い金属めっき層とその上に硬度の高い金属めっき層を積層したことを特徴とする高耐蝕性永久磁石。

【請求項2】 硬度の低い金属めっき層が無光沢ニッケルめっき層であり、硬度の高い金属めっき層が光沢ニッケルめっき層である請求項1に記載の高耐蝕性永久磁石。

【請求項3】 硬度の低い金属めっき層の膜厚と硬度の高い金属めっき層の膜厚の比が、6:4~8:2である請求項1または請求項2に記載の高耐蝕性永久磁石。

【請求項4】 R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に硬度の低い金属めっき層を被覆した後、機械的な衝撃を該永久磁石に与えて硬度の低い金属めっき層のピンホールをつぶし、次いでその上に硬度の高い金属めっき層を被覆することを特徴とする高耐蝕性永久磁石の製造方法。

【請求項5】 R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に、機械的な衝撃を該永久磁石に与えながら硬度の低い金属めっき層を被覆して硬度の低い金属めっき層のピンホールをつぶし、次いでその上に硬度の高い金属めっき層を被覆することを特徴とする高耐蝕性永久磁石の製造方法。

【請求項6】 硬度の低い金属めっき層が無光沢ニッケルめっき層であり、硬度の高い金属めっき層が光沢ニッケルめっき層である請求項4または請求項5に記載の高耐蝕性永久磁石の製造方法。

【請求項7】 硬度の低い金属めっき層の膜厚と硬度の高い金属めっき層の膜厚の比が、6:4~8:2である請求項4~6のいずれかに記載の高耐蝕性永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、希土類永久磁石、特に高耐蝕性を有するR-Fe-B系永久磁石及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】希土類永久磁石は優れた磁気特性により電気・電子機器の分野で多用されており、近年益々その高性能化が要求されている。この内、R-Fe-B系永久磁石は、従来のR-Co系永久磁石と比較すると、R-Fe-B系永久磁石の主要元素であるNdがR-Co系永久磁石の主要元素であるSmより資源的に豊富に存在すること、供給が安定しないCoを大量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性もR-Co系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石材料であるため、これまでR-Co系永久磁石が使用されてきた小型磁気回路がこれによって代替されるだけでなく、コスト面からハードフェライトあるいは電磁石が使

2

用されていた分野にも広く応用されようとしている。しかしながら、このR-Fe-B系永久磁石は大気中の湿度と極めて容易に反応し酸化するという欠点を有している。酸化は磁石表面上に酸化物が生成するだけではなく、表面から内部へ結晶粒界を通じて腐蝕が進行し、いわゆる粒界腐蝕の現象を生じるが、これはR-Fe-B系永久磁石の粒界に非常に活性なRリッチ相が存在するためである。粒界の腐蝕は極めて大きな磁気特性の劣化を引き起こし、もし実用時に腐蝕が進行すれば、磁石を組み込んだ機器の性能を低下させ、機器周辺を汚染する等の問題が生じる。

【0003】このようなR-Fe-B系永久磁石の欠点を克服するため各種の表面処理方法が提案されているが、特にニッケルめっきは、樹脂塗装、Alイオンプレーティング、化成処理、その他の表面処理と比べて、機械的強度が高い、被覆層自体の吸湿性がきわめて少ない、ピンホールが少ないといった利点を有しているため、一般に広く使用されている。

【0004】しかしながら、ピンホールが少ないとは言え、ピンホールが皆無であるというわけにはいかず、さらなる耐蝕性の向上を目指して、各種多層めっきが提案されている。たとえば、特開平1-268004号公報では、下地として無光沢金属めっきを施し、その上にピンホールの少ない被覆層を設けることで耐蝕性の向上を図っている。また、特開平1-42805号公報ではCu層とNi-Pの二重層を設けることで耐蝕性を改善している。さらには、特開平2-23603号公報、特開平4-253306号公報のようにニッケルめっき層内のイオン濃度を変化させた層を積層することで高耐蝕性を目指したものもある。その他多様な組み合わせの多層めっきが提案されている。さらには、ニッケルめっきを施した後に、耐蝕性樹脂層や耐蝕性化成被膜を有したものも提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、R-Fe-B系永久磁石の耐蝕性に対する要求は近年ますます厳しくなり、上記手法よりもさらに耐蝕性を改善することが必要となってきた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決しようと鋭意努力した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は下記(1)~(7)からなり、前記問題点を解決するものである。

(1) R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に硬度の低い金属めっき層とその上に硬度の高い金属めっき層を積層したことを特徴とする高耐蝕性永久磁石。

(2) 硬度の低い金属めっき層が無光沢ニッケルめっき層であり、硬度の高い金属めっき層が光沢ニッケルめっき層であることを特徴とする上記(1)に記載の高耐蝕性永久磁石。

(3) 硬度の低い金属めっき層の膜厚と硬度の高い金属めっき層の膜厚の比が、6:4~8:2であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の高耐蝕性永久磁石。

(4) R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に硬度の低い金属めっき層を被覆した後、機械的な衝撃を該永久磁石に与えて硬度の低い金属めっき層のピンホールをつぶし、次いでその上に硬度の高い金属めっき層を被覆することを特徴とする高耐蝕性永久磁石の製造方法。

(5) R-Fe-B系永久磁石(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)の表面に、機械的な衝撃を該永久磁石に与えながら硬度の低い金属めっき層を被覆して硬度の低い金属めっき層のピンホールをつぶし、次いでその上に硬度の高い金属層を被覆することを特徴とする高耐蝕性永久磁石の製造方法。

(6) 硬度の低い金属めっき層が無光沢ニッケルめっき層であり、硬度の高い金属めっき層が光沢ニッケルめっき層であることを特徴とする上記(4)または(5)に記載の高耐蝕性永久磁石の製造方法。

(7) 硬度の低い金属めっき層の膜厚と硬度の高い金属めっき層の膜厚の比が、6:4~8:2であることを特徴とする上記(4)~(6)のいずれかに記載の高耐蝕性永久磁石の製造方法。

以下に、本発明を詳しく説明する。

【0007】本発明の高耐蝕性永久磁石は、その表面に硬度の低い金属めっき層と硬度の高い金属めっき層からなる2重層を有する。金属めっき被膜の硬度はビッカース硬度計などで測定されるが、金属めっき被膜の硬度をビッカース硬度計で測定する場合には、素地の影響を避けるようにして測定しなければならない。本発明の硬度の低い金属めっき層はビッカース硬度(Hv)500以下、硬度の高い金属めっき層はビッカース硬度(Hv)500~1500がよい。硬度の低い金属めっき層のビッカース硬度(Hv)が500を超えた場合には、機械的衝撃を加えた際に金属めっき被膜が塑性変形をおこさずピンホールがつぶれない上に、機械的衝撃によって金属めっき被膜に割れなどが発生しやすくなるため、不適である。また、硬度の高い金属めっき層のビッカース硬度(Hv)が500未満の時には、永久磁石表面の耐摩耗性が確保できず、また、キズがつきやすくなるため、1500を超えた場合は、めっきにクラックが生じやすくなるため、好ましくない。

【0008】本発明における硬度の低い金属めっき層としては、無光沢ニッケルめっき層、銅めっき層、亜鉛めっき層などがあり、硬度の高い金属めっき層としては、光沢ニッケルめっき層、ニッケル合金めっき層、無電解ニッケル-リンめっき層、クロムめっき層などがある。これらの中から種々の組み合わせで永久磁石表面に二重層を形成するが、無光沢ニッケルめっき層と光沢ニッケルめっき層の組み合わせが、好ましい。

ルめっき層の組み合わせが、好ましい。

【0009】本発明では、R-Fe-B系永久磁石表面に硬度の低い金属めっき層と硬度の高い金属めっき層との二重層を設けるが、その被膜を設ける際に、まず、R-Fe-B系永久磁石表面に硬度の低い金属めっき層を設け、次いで、機械的な衝撃を加えてその硬度の低い金属めっき層に存在するピンホールをつぶして永久磁石表面と大気とを遮断し、その後、硬度の高い金属被膜を被覆する。または、機械的な衝撃を与えながら硬度の低い金属めっき層を永久磁石表面に被覆してピンホールをつぶし、ついで、硬度の高い金属被膜を被覆する。

【0010】機械的な衝撃を硬度の低い金属めっき層に与えるには、例えば、直径1~30mm程度の鋼球を硬度の低い金属めっき層にぶつけるなどの方法がある。ただし、機械的衝撃力が大きすぎると永久磁石体を破損してしまうため、注意が必要である。永久磁石体が破損してしまう衝撃力は、その永久磁石体の形状や寸法などによって大きく異なってくるため、数値限定するのが困難である。そのため、機械的衝撃力を永久磁石体に与えるときには、事前にその衝撃力によって被処理物である永久磁石体が破損してしまわないことを確認することが望ましい。また、機械的衝撃力が弱すぎる場合には、ピンホールがつぶれず、本発明の効果は得られない。

【0011】本発明によるR-Fe-B系永久磁石表面の、硬度の低い金属めっき層の膜厚と硬度の高い金属めっき層の膜厚の比は、6:4~8:2とするのが好ましい。耐蝕性がこの範囲内で更に向上するためである。また、二重の耐蝕性金属被膜の厚さはそれぞれ、硬度の低い金属めっき層が1~20μm、好ましくは5~15μm、硬度の高い金属めっき層が1~15μm、好ましくは2~10μmであり、これら二重の金属めっき層の合計の厚みは5~30μmが適当である。合計膜厚が30μmより厚いと、めっきに要する時間及び薬剤量が多大で費用がかかり過ぎるため実用的でない。5μm未満では、めっき膜が薄すぎて耐蝕性が劣化してしまう。

【0012】本発明のR-Fe-B系永久磁石は、R(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも一種)、Fe、Bを主要元素とし、その組成は、Rが5~40重量%、Feが50~90重量%、Bが0.2~8重量%であることが好ましい。Rの量が、5重量%未満ではα-Feの析出量が多くなり過ぎて高保磁力が得られず、また40重量%を超えるとRを含む非磁性相が多くなり過ぎて残留磁束密度が低下してしまう。Feの量は50重量%未満では残留磁束密度が低くて磁石特性が得られず、90重量%より多いとα-Feの析出量が多くなり過ぎて高保磁力が得られない。B量は0.2重量%未満では保磁力が得られず、8重量%より多いとBリッチな非磁性相が多くなり過ぎて残留磁束密度が低下する。また、磁気特性改善のために、C、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb

、Mo、Ag、Sn、Hf、Ta、Wなどの元素を添加したものも本発明に含まれる。これら添加元素の添加量は、Coが30重量%以下、好ましくは0.5～2.0重量%であり、その他の添加元素は合計で8重量%以下とするのがよい。Coは残留磁束密度の改善のために添加するものであるが、その量が30重量%を超えると保磁力が低下する。その他の添加元素は、合計で8重量%を超えると磁気特性が劣化してしまうので避けるべきである。

【0013】以上のような組成になるように原料を配合し、高周波溶解炉などを用いて溶解、鑄造してインゴットを作製し、そのインゴットをジョークラッシャー、スタンプミルなどで粗粉碎した後、ボールミル、ジェットミルなどで微粉碎し、平均粒径1～20 $\mu$ mの微粉末を得る。この微粉末を磁場中で成形を行い、1000～1250℃で0.5～10時間焼結し、最後に400～900℃で熱処理し、R-Fe-B系永久磁石を製造する。なお、R-Fe-B系合金は非常に酸化しやすいため、上記の工程は真空中またはアルゴンガス中などの不活性雰囲気中で行われる。

【0014】

【作用】本発明によれば、R-Fe-B系永久磁石表面に第1層目として硬度の低い金属めっき層を施し、その第1層目の金属めっき層に存在するピンホールを機械的な衝撃を加えてつぶしてしまうため、第1層目のピンホールは塞がってしまい、永久磁石表面は完全に大気と遮断される。しかしながら、硬度が低い金属めっき層だけでは機械的強度が十分ではないので、さらにその上に、硬度の高い金属被膜を施すことにより永久磁石の表面被膜の耐摩耗性を確保する。

【0015】

No.	硬度の低い金属めっき層		硬度の高い金属めっき層		試験後の外観
	金属めっきの種類	膜厚 ( $\mu$ m)	金属めっきの種類	膜厚 ( $\mu$ m)	
実施例	1 無電解Cuめっき	7	光沢Niめっき	3	全く変化なし
	2 無電解Cuめっき	7	無電解Ni-Pめっき	3	全く変化なし
	3 無光沢Niめっき	14	光沢Niめっき	6	全く変化なし
	4 無光沢Niめっき	14	無電解Ni-Pめっき	6	全く変化なし
	5 無光沢Niめっき	14	Ni-Fe合金めっき	6	全く変化なし
比較例	1 無電解Cuめっき	7	光沢Niめっき	3	ピンホール少数
	2 無電解Cuめっき	7	無電解Ni-Pめっき	3	ピンホール少数
	3 無光沢Niめっき	14	光沢Niめっき	6	ピンホール少数
	4 無光沢Niめっき	14	無電解Ni-Pめっき	6	ピンホール少数
	5 無光沢Niめっき	14	Ni-Fe合金めっき	6	ピンホール少数

【0018】実施例6～10

試験片を切り出した後に、鋼球を試験片表面にぶつけて機械的衝撃を与えながら、硬度の低い金属めっき層を試験片表面に施した以外は実施例1～実施例5と同様にし

\*【実施例】以下、本発明の実施態様を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～実施例5

重量%で32Nd-59.3Fe-7Co-1.2B-0.5Al組成となるように、純度99.9wt%以上の各原料金属を、誘導加熱高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解、鑄造し合金インゴットを作製した。この合金インゴットをアルゴン雰囲気中1100℃×24時間の均質化熱処理を行った後、アルゴン雰囲気中でジョークラッシャー、ブラウンミルを用いて粗粉碎し、次いで、窒素ガスを用いたジェットミルで微粉碎を行い、平均粒径5 $\mu$ mのR-Fe-B系磁石粉を作製した。この磁石粉を15kOeの磁場を印加し磁場印加方向と垂直方向に1ton/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて成形を行った。この成形体をアルゴン雰囲気中にて1060℃で90分焼結を行い、その後、さらに540℃で時効熱処理を行い、永久磁石とした。得られた永久磁石から30mm×20mm×10mmの試験片を切り出した。この試験片に表1中、実施例1～5に記した硬度の低い金属めっき層をそれぞれ施した後、直径が15mmの鋼球を試験片表面にぶつけて機械的衝撃を与え、次いで、表1に記した種々の硬度の高い金属めっき層を被覆した。被覆した各試験片を60℃、95%相対湿度の試験槽中に600時間保持した後、外観を観察して、耐蝕性を評価した。結果を表1に示す。

【0016】比較例1～比較例5

切り出した試験片に機械的衝撃を与えなかった以外は実施例1～実施例5と同様に行った。これらの耐蝕試験の結果も表1に記す。

30 【0017】

\* 【表1】

て行った。これらの耐蝕試験の結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

7					8	
No.	硬度の低い金属めっき層		硬度の高い金属めっき層		試験後の外観	
	金属めっきの種類	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	金属めっきの種類	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )		
実施例	6	無電解Cuめっき	7	光沢Niめっき	3	全く変化なし
	7	無電解Cuめっき	7	無電解Ni-Pめっき	3	全く変化なし
	8	無光沢Niめっき	1.4	光沢Niめっき	6	全く変化なし
	9	無光沢Niめっき	1.4	無電解Ni-Pめっき	6	全く変化なし
	10	無光沢Niめっき	1.4	Ni-Fe合金めっき	6	全く変化なし

【0020】

系永久磁石を得ることができる。

【発明の効果】本発明により、高耐蝕性のR-Fe-B